

001144699

WPI Acc No: 1974-18394V/197410

Organic phosphates, prepd. from O,O-dialkyl dithiophosphates and
N-(1-acyloxy-2-haloalkyl) phthalimides

Patent Assignee: JAPAN CHEM IND KK (NIPC); NIPPON CHEM IND CO LTD (NIPC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 48103567 A 19731225 197410 8

JP 77009674 B 19770317 197715

Priority Applications (No Type Date): JP 7236419 A 19720413

Abstract (Basic): JP 48103567 A

Title cpds. (I) (where R = 1-3C alkyl; Z = O or S; X = Cl or Br) are
prepd. by treating (RO)₂P(Z)SH with

N-(1-acyloxy-2-haloethyl)phthalimide in the presence of an acidic
catalyst. In an example, a mixt. of 19.5g O,O-diethyl dithiophosphate,
26.7g N-(1-acetoxy-2-chloroethyl)phthalimide, conc. H₂SO₄, and CCl₄ was
warmed for 4 hr. at 40 degrees to give 37g (I) (R = Et, Z = S, X = Cl).

Similarly prepd. were the following (I) (R, Z and X given): Me, S, Cl;

Et, S, Br; Me, S, Br; iso-Pr, S, Cl; Et, O, Cl.

Derwent Class: C01

International Patent Class (Additional): C07F-009/16



特許庁 (200019) 特許願 昭和47年4月13日

特許庁長官殿

1. 発明の名称 有機リン酸エステルの製造法

2. 発明者 住所 東京都中野区南台4-28-4

氏名 今村 健之助 外2名

3. 特許出願人 住所 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

名称 白雲化学工業株式会社

代表者 櫻 橋 幹 一

4. 代理人 住所 〒105 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内 電話 (591) 0261 番
(2400) 氏名 金子 邦彦 男 特許係

47 036 419

47. 4. 13

出願の二日
後(50)

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 48 103567

④ 公開日 昭48.(1973) 12-25

② 特願昭 47-36419

② 出願日 昭47.(1972) 4. 13

審査請求 未請求 (全6頁)

序内整理番号 ⑤ 日本分類

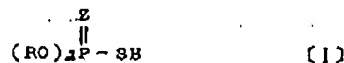
7192 44 16 E33
6512 4A 13 G1

明 細 書

1. 発明の名称 有機リン酸エステルの製造法

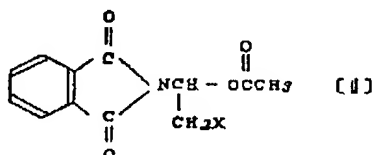
2. 特許請求の範囲

一般式：



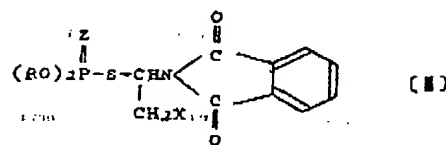
〔式中、Rは炭素数1～3個のアルキル基、Zは酸素原子または硫黄原子を被わす〕で表わされる、O、O-ジアルキルチオリン酸または、ジチオリ酸と、

一般式：



〔式中、Xは塩素原子、または臭素原子を被わす〕で表わされ、N-(1-アセトオキシ-2-エポキシエチル)フタルイミドを触媒の存在下で反応させることを特徴とする

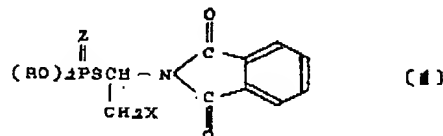
一般式：



〔式中、R、Z、およびXは上記と同じ意義を有する〕で表わされる有機リン酸エステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

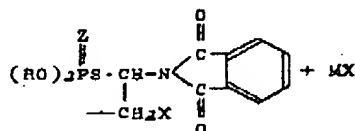
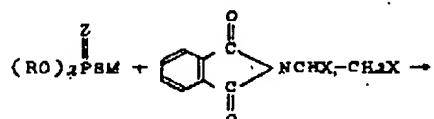
本発明は有機リン酸エステルの製造法に関するものである。更に詳しく述べば一般式：



〔式中、Rは炭素数1～3個のアルキル基、Zは酸素原子、または硫黄原子、Xは塩素原子または臭素原子を被わす〕で表わされる有機リン酸エステル、特にO、O-ジアルキル-3-(2-エポキシ-1-フタルイミドエチル)ホスホロチオエート

および 0,0-ジアルキル-8-(1-ハロ-1-フタールイミドエチル)ホスホロジチオエートの製造法に關する。

従来、この有機りん酸エステルは、殺虫効果の優れたものとして知られており、0,0-ジアルキルチオりん酸塩、または0,0-ジアルキルジチオりん酸塩とN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドとを反応させて製造されているものである。この反応式は次の通りである。

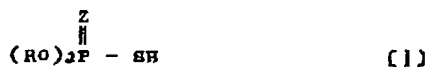


〔式中、Rはアルキル基、Zは酸素原子または硫黄原子、Mはアルカリ金属、アンモニウム、アミ

有機りん酸エステルの収率は極めて低いもので、これを工業的に製造することは容易なことではない。

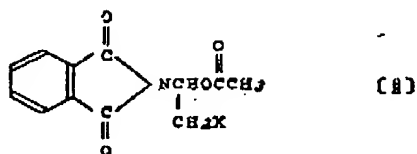
本発明者等は前記有機りん酸エステルの製造法について検討したところ前記の反応式による反応に、よらない、下記に示す新規な反応を見出し、本発明を完成して以上の欠点を克服した。

即ち、本発明は、一般式：



〔式中、Rは炭素数1~3個のアルキル基、Zは酸素原子または硫黄原子を換わす〕で表わされる0,0-ジアルキルチオりん酸または0,0-ジアルキルジチオりん酸と、

一般式：



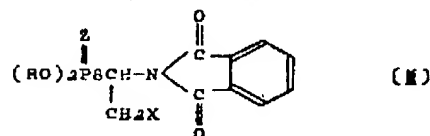
特開昭48-103567(2)

ン、Xは塩素原子または臭素原子を換わす)

この場合、出発原料であるN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドは通常N-ビニールフタールイミドをハロゲン化するか、またはN-(1-ハロエチル)フタールイミドをハロゲン化コハク酸イミドと反応させることにより得られるものであるが、前者においては、その収率は低いのみならずN-ビニールフタールイミドを入手することが工業的には極めて不利であり、一方後者においては収率は前者ほどでないとしても、この反応自体は有利な方法とはいえず、更にN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドも前者と同様の理由等によつてN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドを工業的に得ることは困難なことであった。

かように、この有機りん酸エステルを製造するに當りN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドを出発原料とする前記の反応式による方法では、幾多の困難があつて、例えば、フタールイミド、または、無水フタール酸からみれば目的物たる

〔式中、Xは塩素原子または臭素原子を換わす〕で表わされるN-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタールイミドを酸触媒の存在下で脱酢酸反応させることを特徴とする一般式：



〔式中、R、ZおよびXは上記と同じ意義を有する〕で表わされる有機りん酸エステルの製造法である。

本発明者等の実験によると、出発原料であるN-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタールイミドは、フタールイミドと1,2-ジハロエチルアセテートとの反応により容易に得られるものであつて、本発明に係る製造法は極めて工業的な方法とすることが出来る。

本発明で使用するN-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタールイミドとしては、

N-(1-アセトオキシ-2-クロルエチル)フ

タールイミド

N-(ノーマトオキシエープロモエチル)フ

タールイミド

等を得ることが出来る。

一万、鉛の出発原料である0,0-ジアルキルチオりん酸または0,0-ジアルキルジチオりん酸は、2個までの炭素原子数を有するアルキル基をもつ前記の一般式〔I〕で表わされるものである。

次に本発明において反応を行うに当つては、触媒を使用することが必要であり、ここに触媒類というのは、塩酸、硫酸、りん酸などのプロトン酸、塩化亜鉛の如き電子対受容体等であつて通常ルイス酸と呼ばれる酸のことである。それらは一価または、二価以上であつてもよい。

次に反応を行うにあつての量的関係であるが、0,0-ジアルキルチオりん酸または、0,0-ジアルキルジチオりん酸1モルに対してプロトン酸は0.1~1.5モルであればよいが、その場合プロトン酸の単独使用のときは、一般に若干多く使用し大体0.5~1.5モルであり、特にそれ以上使

特開昭48-113567(3)

用しても支支えはない。また、塩化亜鉛の如き電子対受容体と併用して使用するときは、通常0.1~0.2モルが実際の好ましい。一万他の酸として塩化亜鉛で代表される電子対受容体は前記有機りん酸1モルに対して0.1~1.5モル程度であればよく、其中0.5~1.0モルが実用的で好ましい。本発明の反応を行うに当り、温度範囲は常温から110℃程度まで可能であるが、好ましくは30~70℃で充分である。常温以下の場合には反応速度が遅くなるか、または進行しなくなつてくるからであり、一万、加温すれば反応は速やかに進行するが、有機りん酸の熱安定性から上記の如く目ざと見界がある。

反応時間は、触媒量およびその種類等によつて影響を受けるが、通常1乃至5時間で充分である。この反応は化学量論的な割合で充分行われるが、必要は前記有機りん酸が少過剰にある方が好ましい。次に本発明の反応は特に溶剤を使用しなくとも行われるが、操作上の点から適当な溶剤を用いる方がよい。溶剤としては本発明の反応に不溶性

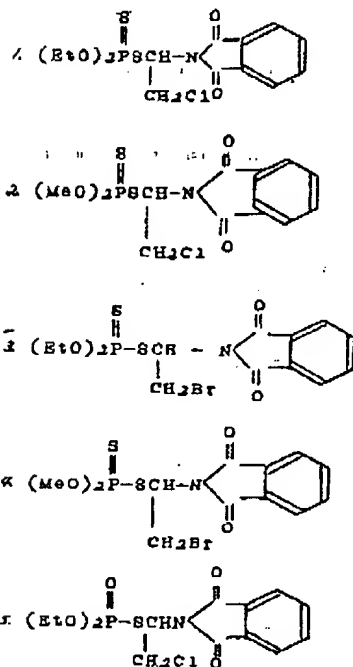
なものであれば、いずれも適用可能であり、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、四塩化炭素、1,2-二塩化エタン、四塩化エチレン等があげられる。中でも前記一般式〔II〕で表わされる有機りん酸エステルの品類上からは、四塩化炭素、四塩化エチレン、1,2-二塩化エタンが好ましいが限定されるものではない。

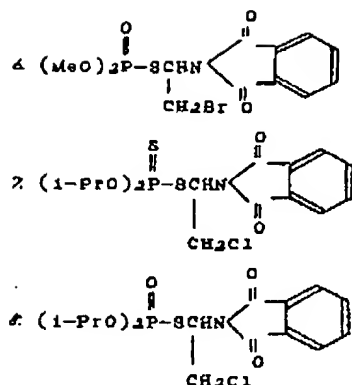
上記の如き条件で反応を行つたのち、有機物部分を通常の操作で洗浄し、溶剤を回収することにより、目的物を得ることが出来る。

このように、本発明では、容易に調製出来る前記の化合物を出発原料とするものであり、かつその反応は比較的低温で容易に進行するため多くの場合、目的物の収率は従来に比して高く、しかも高純度の良品が得られる。

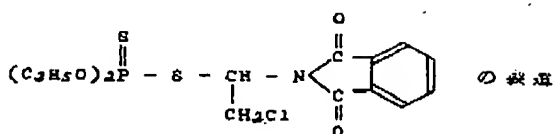
次に本発明を実施例をあげて説明する。

以下の実施例で得られる化合物を示せば次の通りである。





実施例 1



四塩化炭素 200 ml に、0,0-ジエチルジチオホスフィン 17.5 g、N-(1-アセトキシ、2-クロロエチル)フタルイミド 14.7 g を加え、室温

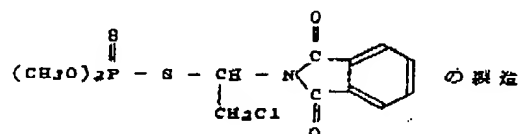
四塩化炭素 200 ml に 0,0-ジメチルジチオホスフィン 14.6 g、N-(1-アセトキシ、2-クロロエチル)フタルイミド 14.7 g を加え室温で溶解した後、室温しながら濃硫酸 9.8 g を加え、充分混合し、40℃で4時間加熱する。冷却後反応物を、水、炭酸ソーダ水溶液、水で順次洗浄し、残存する酸性成分を除去する。沈降後、四塩化炭素を留去すれば、0,0-ジメチルS-(1-フタルイミド2-クロロエチル)ホスホロジチオエートの黄色粘濁液 3.9 g を得る。溶剤で希釈すると薄紅色の固体となる。ガスクロマトグラフィー内法で純分は 88.3%、ベンゼン-ヘキサン系で再結晶すると白色の結晶・融点 74.7℃、元素分析で P=8.39% Cl=9.67% S=17.3% の結果が得られた。

(計算値 P=8.47% Cl=9.69% S=17.53%)

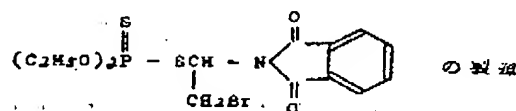
溶解した後、室温しながら濃硫酸 9.8 g を加え、充分混合し、40℃で4時間加熱する。冷却後反応物を、水、炭酸ソーダ水溶液、水で、順次洗浄し、残存する酸性成分を除去する。沈降後、四塩化炭素を留去し、残留物を希釈すると、淡黄色の固体 0,0-ジエチル、S-(1-フタルイミド 2-クロロエチル)ホスホロジチオエート 3.7 g を得る。このものの純分はガスクロマトグラフィー内法で 93% であった。エタノールで再結晶すれば融点 44℃で再分析値 P=7.84% Cl=9.01% S=16.10% の結果が得られた。

(計算値 P=7.84% Cl=9.00% S=16.25%)

実施例 2



実施例 3



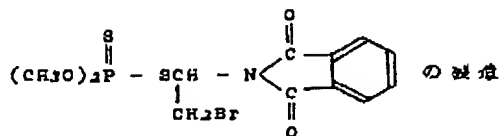
1,2-ジクロロエタン 200 ml に 0,0-ジエチルジチオホスフィン 15.6 g N-(1-アセトキシ、2-プロモエチル)フタルイミド 11.2 g を加え室温で混合し、蒸気塩化亜鉛 7 g、濃硫酸 10 ml を添加した後、混合物を 35~40℃に3時間加熱し、反応を終了する。冷却後、反応物を分液漏斗に移し、濃硫酸、炭酸ソーダ、水の順に洗浄して、1,2-ジクロロエタンを留去すると淡黄色の油状液体 4.0 g を得る。

ベンゼン-ヘキサン系で再結晶すれば、淡黄色の結晶 3.4 g を得る。融点 73.2~74.6℃元素分析値は、P=7.03% Br=18.1%

S=14.5% であり 0,0-ジエチル、S-(1-フタルイミド 2-プロモエチル)ホスホロジチオ

エートの計算値 (P = 7.07% Br = 18.23% S = 14.43%) と一致した。

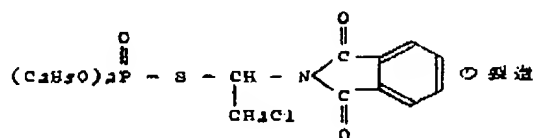
実施例 4



1,2-ジクロロエタン 200 ㎖ に、0,0-ジメチルジチオホスホン 15.8 g、N-(1-アセトキシ-2-プロモエチル)フタルイミド 31.2 g を加え攪拌混合し、次いで濃硫酸 9.8 g を添加し良く攪拌混合しながら、25-40℃ に 3 時間加熱する。冷却後、水、炭酸ソーダ、水の順に洗滌し酸性成分を除去する。沈渣後、1,2-ジクロロエタンを留去すると茶褐色油状な液体 3.6 g を得る。エタノールの少量を加えて希釈して精製すれば融点 75~100℃ の結晶を得る。再結晶ベンゼン-ヘキサン系で再結晶すると、融点 103℃ の白色結晶、元素分析値は、P = 7.52% Br =

15.21% で、0,0-ジイソプロピル S-(1-フタルイミド-2-クロロエチル)ホスホロジチオエートの計算値 (P = 7.34% Cl = 8.40% S = 15.10%) と一致した。

実施例 5

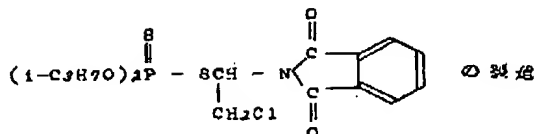


四塩化炭素 200 ㎖ に、0,0-ジエチルチオホスホン 17.9 g、N-(1-アセトキシ-2-クロロエチル)フタルイミド 36.7 g を加え攪拌混合し、次いで濃硫酸 10 g を添加し、良く攪拌しながら、45℃ に 4 時間加熱する。冷却後、水、炭酸ソーダ、水の順に洗滌し酸性成分を除去した後、四塩化炭素を留去すると、淡黄色油状の液体 0,0-ジエチル S-(1-フタルイミド-2-クロロエチル)ホスホロジチオエート 26.5 g を得る。アルミナのカラムクロマトグラフィーで精製

特開 昭 48-103567 (5)

17.10% S = 15.55% であり 0,0-ジメチル S-(1-フタルイミド-2-プロモエチル)ホスホロジチオエートの計算値 (P = 7.55% Br = 17.30% S = 15.63%) と一致した。

実施例 5



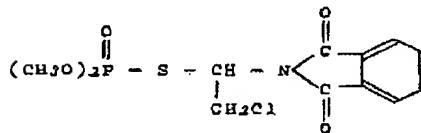
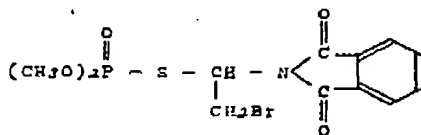
テトラクロロエチレン 250 ㎖ に、0,0-ジイソプロピルジチオホスホン 11.4 g、N-(1-アセトキシ-2-クロロエチル)フタルイミド 24.7 g を加え攪拌混合し、濃硫酸 12 g を添加し、混合物を攪拌しながら 50℃ で 5 時間加熱して、反応を完了させる。冷却後、水、1% 苛性ソーダ、及び水の順に洗滌した後テトラクロロエチレンを留去すれば、淡黄色油状の液体 3.4 g を得た。アルミナのカラムクロマトグラフィーで精製し、元素分析した結果、P = 7.40% Cl = 8.33%

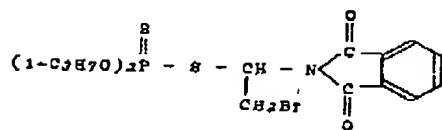
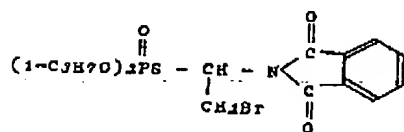
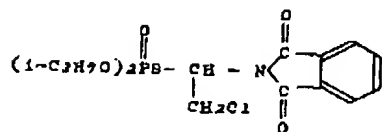
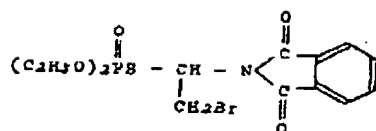
し、元素分析値は計算値と一致した。

分析値 P = 8.15% Cl = 9.42%
S = 8.34%
計算値 P = 8.20% Cl = 9.39%
S = 8.49%

実施例 7

実施例 4 と同様な方法で、次の化合物が得られることを確認した。





5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 願 望 副 本	1 通

綴

6. 前記以外の発明者、代理人

(1) 発 明 者

住 所 千葉県船橋市高根台町2丁目1番2号

氏 名 森 田 正 成

住 所 東京都江戸川区小松川1-10

氏 名 森 田 正 成

(2) 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内

氏 名 本 間 良 之

同 所 朝 内 忠 夫

同 所 八 木 田 茂

同 所 浜 野 孝 雄

同 所 森 田 哲 二

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.